

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-019401

(43)Date of publication of application : 23.01.2001

(51)Int.Cl.

C01B 3/04

(21)Application number : 11-
190208

(71)Applicant : SUDA SEIJIRO

(22)Date of filing :

05.07.1999 (72)Inventor : SUDA SEIJIRO

(54) HYDROGEN GENERATING AGENT AND HYDROGEN GENERATING METHOD UTILIZING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a novel hydrogen generating agent capable of efficiently generating hydrogen in a controllable condition.

SOLUTION: This novel hydrogen generating agent consists of a combination of a solution (A) which comprises at least one kind of component selected from metal hydrogen complex compounds represented by the formula $M1M111 H4-nRn$ or $M11 (M111H4-nRn)_2$ (wherein, M1, M11, M111, R and (n) denote an alkali metal, an alkaline earth metal or zinc, a group III metal in the periodic table, an alkoxy or acyloxy group and an integer of 1-3, respectively) dissolved in an alkaline medium and at least one component (B) selected from the group consisting of a metal having catalytic ability, an alloy having hydrogen occluding ability and a fluorinated product thereof.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for

application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-19401

(P2001-19401A)

(43) 公開日 平成13年1月23日 (2001.1.23)

(51) Int.Cl.

C 01 B 3/04

識別記号

F I

C 01 B 3/04

テームコード (参考)

Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-190208

(22) 出願日 平成11年7月5日 (1999.7.5)

(71) 出願人 000193221

須田 精二郎

神奈川県藤沢市辻堂太平台2丁目1番48号

(72) 発明者 須田 精二郎

神奈川県藤沢市辻堂太平台2-1-48

(74) 代理人 100071825

弁理士 阿形 明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 水素発生剤及びそれを用いる水素発生方法

(57) 【要約】

【課題】 制御可能な条件下で、効率よく水素を発生しうる新規な水素発生剤を提供する。

【解決手段】 (A) アルカリ性媒質中に、一般式



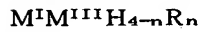
又は



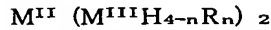
(M^I はアルカリ金属、 M^{II} はアルカリ土類金属又は亜鉛、 M^{III} は周期表3B族金属、Rはアルコキシ基又はアシルオキシ基、nは0~3の整数) で表わされる金属水素錯化合物の中から選ばれる少なくとも1種の成分を溶解した溶液及び (B) 触媒能を有する金属、水素吸蔵能を有する合金及びそれらのフッ化処理物の中から選ばれた少なくとも1種の成分との組み合わせからなる水素発生剤とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アルカリ性媒質中に、一般式



又は



(式中の M^I はアルカリ金属、 M^{II} はアルカリ土類金属又は亜鉛、 M^{III} は周期表3B族金属、Rはアルコキシル基又はアシルオキシ基、nは0～3の整数である)で表わされる金属水素錯化合物の中から選ばれる少なくとも1種の成分を溶解した溶液及び(B)触媒能を有する金属、水素吸蔵能を有する合金及びそれらのフッ化処理物の中から選ばれた少なくとも1種の成分との組み合わせからなる水素発生剤。

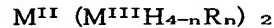
【請求項2】 アルカリ性媒質がpH9以上を有する請求項1記載の水素発生剤。

【請求項3】 (A) 溶液中の金属水素錯化合物の濃度が5～50重量%の範囲にある請求項1又は2記載の水素発生剤。

【請求項4】 一般式



又は



(式中の M^I はアルカリ金属、 M^{II} はアルカリ土類金属又は亜鉛、 M^{III} は周期表3B族金属、Rはアルコキシル基又はアシルオキシ基、nは0～3の整数である)で表わされる金属水素錯化合物の中から選ばれる少なくとも1種の成分をアルカリ性媒質に溶解して溶液を調製し、次いでこの溶液中に、触媒能を有する金属、水素吸蔵能を有する合金及びそれらのフッ化処理物の中から選ばれた少なくとも1種の成分を投入して水素を発生させることを特徴とする水素発生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、効率よく多量の水素を発生しうる新規な水素発生剤及びそれを用いて水素を発生させる方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】これまで、水素の発生源としては、水の電気分解、金属と酸との反応、金属とアルカリとの反応、水素化カルシウムと水との反応、メタノール又は天然ガスの水蒸気改質、水素吸蔵合金や水素吸収金属からの放出などが知られている。しかしながら、これらの発生源は大量のエネルギー消費を伴ったり、使用原料に対する水素発生量が少なかったり、大規模の設備を必要とするなどの問題があるため、小型化が要求される自動車搭載用水素電池などの水素発生源としてはまだ実用的でない。

【0003】他方、水素化試薬として実験室で用いられている $LiAlH_4$ や $NaBH_4$ のような金属水素錯化合物は、水と接触すると一時に多量の水素を発生し爆発的

現象をもたらすので、取り扱いを慎重にしなければならないとされている。したがって、これらのものは大量の水素を発生することは知られていたが、その発生量の制御ができないためこれらをそのまま水素発生源として利用することはできなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、制御可能な条件下で、効率よく水素を発生しうる新規な水素発生剤を提供することを目的としてなされたものである。

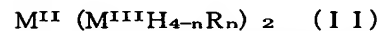
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、水と反応して多量に水素を発生する金属水素錯化合物を水素発生源として用いることについて種々研究を重ねた結果、このものはアルカリ水溶液中では長期間にわたって安定性を維持するが、ある種の触媒能を有する物質と接触させれば、容易に水素を発生すること及びこの水素発生量は制御可能であることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0006】すなわち、本発明は、(A)アルカリ性媒質中に、一般式



又は



(式中の M^I はアルカリ金属、 M^{II} はアルカリ土類金属又は亜鉛、 M^{III} は周期表3B族金属、Rはアルコキシル基又はアシルオキシ基、nは0～3の整数である)で表わされる金属水素錯化合物の中から選ばれる少なくとも1種の成分を溶解した溶液及び(B)触媒能を有する金属、水素吸蔵能を有する合金及びそれらのフッ化処理物の中から選ばれた少なくとも1種の成分との組み合わせからなる水素発生剤、及び前記一般式(I)又は(II)で表わされる金属水素錯化合物の中から選ばれる少なくとも1種の成分をアルカリ性媒質に溶解して溶液を調製し、次いでこの溶液中に、触媒能を有する金属、水素吸蔵能を有する合金及びそれらのフッ化処理物の中から選ばれた少なくとも1種の成分を投入して水素を発生させることを特徴とする水素発生方法を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明においては、水素発生成分として、前記一般式(I)又は(II)で表わされる金属水素錯化合物が用いられる。これらの式中の M^I はアルカリ金属、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムなどであり、 M^{II} はアルカリ土類金属、例えばマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム又は亜鉛であり、 M^{III} は周期表3B族金属、例えば、ホウ素、アルミニウム、ガリウムなどである。

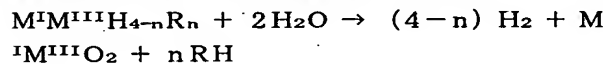
【0008】また、Rは例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、iso-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、

tert-ブトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-エトキシメトキシ基などのようなアルコキシ基又はアセトキシ基、プロピオニルオキシ基のようなアシルオキシ基である。

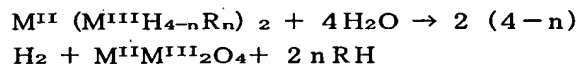
【0009】したがって、一般式(I)で表わされる金属水素錯化合物の例としては、水素化ホウ素ナトリウム(NaBH₄)、水素化アルミニウムリチウム(LiAlH₄)、トリメトキシ水素化ホウ素ナトリウムNaBH(OCCH₃)₃、トリアセトキシ水素化ホウ素ナトリウムNaBH(OCOCH₃)₃、トリフェノキシ水素化ホウ素ナトリウムNaBH(OC₆H₅)₃、水素化トリエチルホウ素リチウムLi(C₂H₅)₃BH、水素化トリ-s-ブチルホウ素リチウムLi(s-C₄H₉)₃BH、水素化トリブチルホウ素リチウムLi(n-C₄H₉)₃BH、水素化トリ-s-ブチルホウ素カリウムK(s-C₄H₉)₃BH、水素化トリフェニルホウ素カリウムK(C₆H₅)₃BH、トリメトキシ水素化アルミニウムリチウムLiAlH(OCCH₃)₃、モノエトキシ水素化アルミニウムリチウムLiAlH₃(OC₂H₅)₂、トリ-tert-ブトキシ水素化アルミニウムリチウム、水素化ビス(2-メトキシエトキシ)アルミニウムナトリウムなどを挙げることができる。また、一般式(II)で表わされる金属水素錯化合物の例としては、水素化ホウ素亜鉛Zn(BH₄)₂、水素化ホウ素カルシウムCa(BH₄)₂、テトラメトキシ水素化ホウ素亜鉛Zn[B(OCCH₃)₂H]₂、ヘキサエトキシ水素化ホウ素カルシウムCa[B(OC₂H₅)₃H]₂などを挙げることができる。これらの金属水素錯化合物は公知であり、選択的水素化用試薬として市販されている。

【0010】一般に、これらの金属水素錯化合物のnが1~3のもの、すなわち水素原子の一部がアルコキシ基又はアシルオキシ基で置換されたものは、置換されていないものに比べ反応性が低いので、水素の発生量を減少させる方に制御する場合にこれを用いることができる。

【0011】本発明においては、一般式(I)又は(II)で表わされる金属水素錯化合物を単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。これらの金属水素錯化合物は、水と接触すると、反応式



又は



(式中のM^I、M^{II}、M^{III}、R及びnは前記と同じ意味をもつ)に従って反応し、水素を発生する。

【0012】そして、この際の水素発生量は、金属水素錯化合物自体が分解して発生する水素の量と水が分解して発生する水素の量との和になるので、水素の発生効率是非常に高くなり、例えば水素化ホウ素ナトリウムを用

いた場合には10.9重量%に達する。

【0013】本発明においては、この金属水素錯化合物をアルカリ性媒質中に溶解した溶液を第一剤(A)として用いることが必要である。この際の媒質としては、水、アルコール類のようにアルカリ性物質を溶解してアルカリ性媒質を形成しうる溶剤が用いられる。この溶剤の中で最も好ましいものは水であるが、メチルアルコールやエチルアルコールのようなアルコール類又は水とアルコール類との混合溶剤も用いることができる。また、10 所望ならばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような水混和性溶剤と水やアルコール類との混合溶剤を用いることもできる。要は、金属水素錯化合物を安定に維持しうるアルカリ性条件を実現できる媒質であればよい。

【0014】次に、アルカリ性媒質を形成するのに用いるアルカリ性物質としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物や、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドのような第四アルキルアンモニウム化合物がある。

【0015】本発明においては、これらのアルカリ性物質を少なくとも5重量%、好ましくは少なくとも10重量%の濃度で、所定の溶剤に溶解してアルカリ性媒質を調製する。この濃度の上限は、アルカリ性物質の飽和濃度であるが、あまり高濃度にすると金属水素錯化合物が溶解しにくくなるので、30重量%以下の範囲で選択するのが好ましい。例えば、水酸化ナトリウムの場合は8~30重量%、水酸化カリウムの場合は10~25重量%の範囲の濃度において金属水素錯化合物をよく溶解し、しかも水素の発生が認められない。

【0016】本発明における第一剤(A)は、上記のようにして調製されたアルカリ性媒質に金属水素錯化合物を溶解することによって得られる。この際の金属水素錯化合物の濃度は高ければ高いほどその容積当りの水素発生量が多くなるので有利である。アルカリ性媒質に対する金属水素錯化合物の溶解度は温度の関数として変化し、高温下と低温下とでは著しい差があるため、飽和溶解度まで金属水素錯化合物を溶解した溶液は、周囲温度の変化により晶析現象を起こすが、このように金属水素錯化合物の一部が析出している溶液であっても本発明の第一剤(A)として用いるには特に支障はない。なお、10重量%水酸化ナトリウム水溶液100g中におけるNaBH₄の溶解度は61g、10重量%水酸化カリウム水溶液100g中におけるKBH₄の溶解度は15gである。このようにして得た第一剤(A)は非常に安定であって長時間貯蔵しても水素を発生することがない。

【0017】次に本発明の第二剤(B)は、触媒能を有する金属や、水素吸蔵能を有する合金いわゆる水素吸蔵合金の中から選ばれる。上記の触媒能を有する金属としては、例えばニッケル、コバルト、チタン、ジルコニウ

ム、鉄、ロジウム、白金、パラジウム、銀、金など水素発生用触媒として公知のものの中から任意に選ぶことができる。

【0018】また、水素吸蔵合金としては、 Mg_2Ni 合金、 Mg_2Ni と Mg との共晶合金のような Mg_2Ni 系合金や $ZrNi_2$ 系合金や $TiNi_2$ 系合金などのラベス相系 AB_2 型合金、 $TiFe$ 系合金のような AB 型合金、 $LaNi_5$ 系合金のような AB_5 型合金、 TiV_2 系合金のような BCC 型合金の中から任意に選ぶことができる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を混合して用いてもよい。

【0019】本発明の第二剤(B)として用いる金属又は合金は、フッ化処理することにより、その性能を著しく高めることができる。このフッ化処理は、例えば金属又は合金をフッ化剤含有水溶液中に浸せきし、フッ化処理された表面をもつ金属又は合金を形成させることにより行われる。

【0020】上記フッ化剤含有水溶液としては、通常、フッ素イオンとアルカリイオンを含む水溶液が用いられ、これは、例えばフッ化アルカリを0.2~20重量%程度の濃度で含有する水溶液に、フッ化水素を加えて、 pH を2.0~6.5程度に調整することにより調製することができる。この際用いるフッ化アルカリとしては特に制限はなく、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化アンモニウムなどの水に対して易溶性のものが好ましく、特にフッ化カリウムが好適である。これらのフッ化アルカリは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0021】フッ化剤含有水溶液中のフッ化アルカリの好ましい濃度は、フッ化ナトリウムの場合0.3~3重量%、フッ化カリウムの場合0.5~5重量%、フッ化アンモニウムの場合0.5~8重量%の範囲である。フッ化アルカリの濃度が、上記範囲よりも低いとフッ化処理表面の形成に長時間を要し、実用的でないし、上記範囲より高いと十分な厚さのフッ化処理表面が形成されにくい。ため、安定化効果が不十分となる。

【0022】また、このフッ化剤含有水溶液の pH が2.0未満では金属又は合金表面における金属フッ化反応が急速に進行するため、均質なフッ化処理表面が形成されにくいし、6.5を超えると金属フッ化反応速度が遅くなり、十分な厚さのフッ化処理表面が形成されない。適度な金属フッ化反応速度を有し、均質で十分な厚さでフッ化処理表面を形成させる点から、この pH の好ましい範囲は4.5~6.0の範囲である。上記 pH 範囲に調整するのに必要なフッ化水素の量は、通常、フッ化アルカリ1モルに対し、フッ化ナトリウムの場合1~3モル、フッ化カリウムの場合0.2~3モル、フッ化アンモニウムの場合0.2~1モルの範囲である。

【0023】前記フッ化剤含有水溶液を用いて、金属又は合金にフッ化処理表面を形成させるには、このフッ化

剤含有水溶液中に、金属又は合金を浸せきし、通常、常圧下で0~80℃程度、好ましくは30~60℃の範囲の温度において、その表面に十分な厚さ、すなわち0.01~1 μm 程度のフッ化処理表面が形成されるまで保持する。これに要する時間は1~60分間程度である。

【0024】本発明における第二剤(B)としては、前記した触媒能を有する金属、水素吸蔵合金及びそれらのフッ化処理物の粉末を粒子状、棒状、板状、多孔板状、網状に成形したものが用いられるが、所望ならば粉末状のまま第一剤(A)に投入することもできる。

【0025】次に、このようにして調製された第一剤(A)と第二剤(B)との組み合わせを用いて水素を発生させるには、第一剤(A)の中へ第二剤(B)を少量ずつ投入するか、第二剤(B)を固定層とし、これに第一剤(A)を通過させることにより行うことができる。

【0026】第一剤(A)の中へ第二剤(B)を投入する場合には、第一剤(A)の金属水素錯化合物の濃度と第二剤(B)の比表面積(単位重量当りの全表面積)及び投入速度(単位時間当りの重量)を変えることによって水素発生量及び発生速度を制御することができる。また、第二剤(B)を固定層とし、これに第一剤(A)を通過させる場合には、第一剤(A)の金属水素錯化合物の濃度及び第二剤(B)との接触速度(単位時間当りの面積)又は通過速度(単位時間、単位面積当りの重量又は容積)を変えることによって水素発生量及び発生速度を制御することができる。第二剤(B)の固定層に第一剤(A)を通過させる方法においては、第一剤(A)を循環させて継続的に水素を発生させることができる。

【0027】このようにして発生させた水素は、例えばフッ化処理した水素吸蔵合金を充填した容器中に捕集して貯蔵することができる。また、発生した水素の系内圧力を、水素吸蔵合金を用い、温度を平衡圧力-温度関係に従って調節することにより、制御することもできる。

【0028】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0029】参考例1

濃度2, 4, 6, 8, 10, 15, 20及び30重量%の水酸化ナトリウム水溶液及び水酸化カリウム水溶液を調製し、次いで各水溶液100mlを分取し、それらの温度を23.5℃に維持し、これらの中に $NaBH_4$ 10gを少量ずつ投入し、溶解させて水素の発生状態を観察し、以下の基準により評価した。その結果を表1に示す。

×: 著しく水素が発生する

△: 少しずつ水素が発生する

○: ほとんど水素の発生なし

◎: 全く水素の発生なし

【0030】

【表1】

アルカリの種類	NaOH								KOH							
アルカリ濃度(重量%)	2	4	6	8	10	15	20	30	2	4	6	8	10	15	20	30
水素の発生状態	×	△	○	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	○	○	◎	◎	◎	◎

【0031】この表から明らかなように、水酸化ナトリウム水溶液では、濃度8重量%以上、水酸化カリウム水溶液では濃度10重量%以上では、水素の発生が認められず、安定化していることが分かる。また、水酸化ナトリウム水溶液については、2～6重量%の濃度範囲では、濃度範囲が低いほど水素発生量が多く安定化効果が低いこと、水酸化カリウム水溶液については、2重量%の濃度では水素の発生が著しく、安定化効果がないことが分かった。

【0032】参考例2

参考例1で得た濃度10重量%の水酸化ナトリウム水溶液及び水酸化カリウム水溶液のそれぞれ100mlにNaBH₄10gを溶解した溶液を、23.5℃において28日間保存したものについて、7日ごとに激しく上下振りまぜて水素ガスの発生の有無を観察したが、35日経過後においても水素ガスの発生は認められなかった。

【0033】実施例1

100ml容丸底フラスコに、平均粒子径5μmのニッケル粉末を量を変えて入れ、その中へ10重量%水酸化ナトリウム水溶液100ml中にNaBH₄1gを溶解して調製した23.6℃の溶液20mlを滴下し、水素の経時的発生量を測定した。このようにして得た結果をグラフとして図1に示す。図中の線Aはニッケル粉末の量が1g、線Bは0.5g、線Cは0.25gの場合のものである。このグラフから、ニッケル粉末すなわち触媒の使用量は水素発生速度に大きく影響することが分かる。

【0034】実施例2

実施例1におけるニッケル粉末の代わりに、フッ化処理したニッケル粉末をそれぞれ異なった量で用い、実施例1と同様にして水素の経時的発生量を測定した。この結果をグラフとして図2に示す。図中の線Aはフッ化処理したニッケル粉末の量が1g、線Bは0.75g、線Cは0.5g、線Dは0.25gの場合のものである。また、各線の上に500mlの水素ガスを完全に放出するまでの時間を併記した。なお、この例で用いたフッ化処理したニッケル粉末は以下の方法により調製したものである。平均粒子径5μmのニッケル粉末3gを、46容量%のフッ化水素水と粉末状フッ化カリウムとを、モル比HF/KFが1/10になる割合で混合したフッ化処理液20ml中に投入し、25℃において30分間かきまぜたのち、ろ別し、精製水で洗浄し、乾燥する。図2より、水素発生速度に及ぼすフッ化触媒使用量の影響が極めて大きいことが分かる。

【0035】実施例3

実施例1におけるニッケル粉末の代わりに、水素吸蔵合金であるMg₂Ni合金及びフッ素化処理したMg₂Ni合金各1gを用い、実施例1と同様にして水素の経時的発生量を測定した。この結果をグラフとして図3に示す。図中の線AはMg₂Ni合金、線Bはフッ化処理したMg₂Ni合金を用いた場合である。また、各試料は、30気圧、300℃で水素化、300℃で真空引きして脱水素化する操作を5回繰り返し、平均粒子径25μm以下にして用いた。なお、この例で用いたフッ化処理したMg₂Ni合金は以下の方法により調製したものである。平均粒子径25μmになるように機械的に粉碎したMg₂Ni合金2gを、46容量%のフッ化水素水と粉末状フッ化カリウムとを、モル比HF/KFが1/10になる割合で混合したフッ化処理液20ml中に投入し、25℃において30分間かきまぜたのち、ろ別し、精製水で洗浄し、乾燥する。図3から明らかなように、フッ化処理したMg₂Niを用いた場合は、フッ化処理しないMg₂Niを用いた場合に比べ、約7倍の速度で水素を発生する。

【0036】実施例4

平均粒子径74μm以下の銅粉末、平均粒子径149μmのマグネシウム粉末、平均粒子径1～2μmのコバルト粉末、平均粒子径120μm以下のチタン粉末、平均粒子径74μm以下のマンガン粉末、平均粒子径74μm以下の鉄粉末、平均粒子径5μm以下の亜鉛粉末及び平均粒子径8μm以下のアルミニウム粉末のそれぞれについて、次のようにしてフッ化処理を行った。すなわち、1リットル中、フッ化水素水0.6ml及びフッ化カリウム6gを含むフッ化処理液を調製し、このフッ化処理液100ml中に各金属粉末5gを投入し、35℃において45分間かきまぜたのち、ろ別し、精製水で洗浄後乾燥した。次に、10重量%水酸化ナトリウム水溶液100ml中にNaBH₄粉末1gを加えて溶解し、この中へ表面積が1.91m²となるように計量した前記のフッ化処理した金属粉末試料を投入し、投入直後、投入5分後、投入2時間後、及び投入6時間後の水素の発生状態を観察し、その結果を次の基準で評価し、表2に示す。

◎：激しく反応する

○：反応する

△：少し反応する

×：反応しない

【0037】

【表2】

金属	水 素 発 生 状 態			
	触 媒 投入直後	数分後	数時間後	そ の 後 (6時間以上)
Cu	×	△	○	△
Mn	×	×	×	×
Mg	×	△	△	×
Fe	×	×	×	×
Co	◎	◎	×	×
Zn	×	×	×	×
Ti	×	×	△	×
Ni	×	○	◎	◎
Mg ₂ Ni	×	○	◎	◎

【0038】実施例5

10重量%水酸化ナトリウム水溶液の代りに10重量%水酸化カリウム水溶液を用いる以外は、全く実施例4と同様にして、フッ化処理した金属粉末試料による水素発

生触媒能力を調べた。その結果を表3に示す。

【0039】

【表3】

金属	水 素 発 生 状 態			
	触 媒 投入直後	数分後	数時間後	そ の 後 (6時間以上)
Cu	×	△	○	△
Mn	×	×	×	×
Mg	×	△	×	×
Fe	×	×	×	×
Co	◎	◎	△	×
Zn	△	△	△	△
Ti	×	×	×	×
Ni	×	○	◎	◎
Mg ₂ Ni	×	○	◎	◎

【0040】表2及び表3から明らかなように、コバルトだけが、投入直後から水素を発生するが、その触媒作用は数10分で終了する。また、亜鉛は、水酸化カリウム水溶液中では投入直後から、わずかに触媒能力を示すが、その後も同じ水素発生状態を保つだけである。投入して数分後からの触媒能力の比較では、水酸化カリウム水溶液及び水酸化ナトリウム水溶液のいずれにおいても、ニッケルとMg₂Niは優れた性能を発揮した。一方、銅、鉄、マンガンはいずれも水素発生触媒としての機能を発揮しないことが分った。

【0041】

【発明の効果】本発明は、これまで全く知られていなかった新規な水素発生方法であって、水素発生剤重量当

り、10%又はそれ以上の高い水素発生量を示す上に、安定な水溶液の液体として貯蔵、輸送できるという利点がある。したがって、燃料電池、冷暖房用熱源、水素貯蔵体、各種エネルギー源として広い分野にわたって水素供給源として利用することができる。

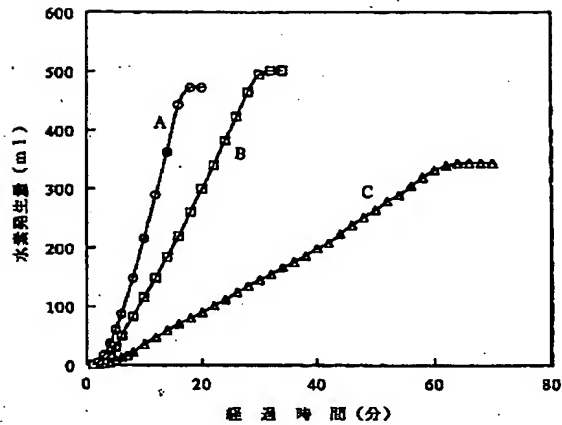
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1において水素の経時的発生量を測定したグラフ。

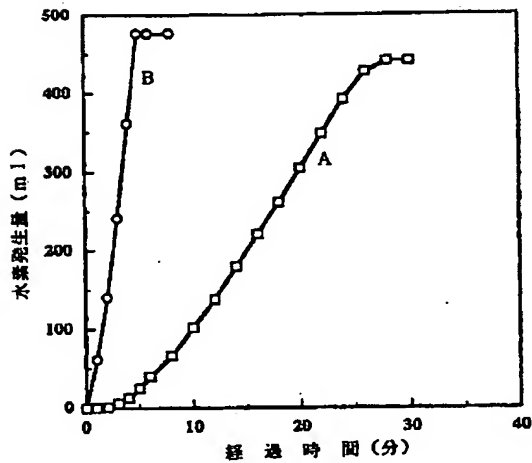
【図2】 実施例2において水素の経時的発生量を測定したグラフ。

【図3】 実施例3において水素の経時的発生量を測定したグラフ。

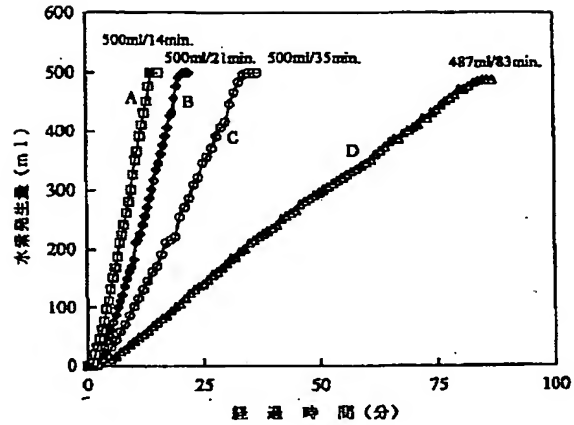
【図1】



【図3】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成12年8月3日(2000.8.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】水素発生剤及びそれを用いる水素発生方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アルカリ性媒質中に、一般式 $M^I M^{III} H_{4-n} R_n$

又は

 $M^{II} (M^{III} H_{4-n} R_n)_2$

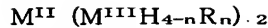
(式中の M^I はアルカリ金属、 M^{II} はアルカリ土類金属又は亜鉛、 M^{III} はホウ素、アルミニウム又はガリウム、Rはアルキル基、アルコキシル基又はアシルオキシ基、nは0～3の整数である)で表わされる金属水素錯化合物の中から選ばれる少なくとも1種の成分を溶解した溶液及び(B)水素発生触媒能を有する金属、水素吸蔵能を有する合金及びそれらのフッ化処理物の中から選ばれた少なくとも1種の成分との組み合わせからなる水素発生剤。

【請求項2】 (A) 溶液中の金属水素錯化合物の濃度が5～50重量%の範囲にある請求項1記載の水素発生剤。

【請求項3】 一般式

50 $M^I M^{III} H_{4-n} R_n$

又は



(式中の M^I はアルカリ金属、 M^{II} はアルカリ土類金属又は亜鉛、 M^{III} はホウ素、アルミニウム又はガリウム、 R はアルキル基、アルコキシル基又はアシルオキシ基、 n は0～3の整数である)で表わされる金属水素錯化合物の中から選ばれる少なくとも1種の成分をアルカリ性媒質に溶解して溶液を調製し、次いでこの溶液中に、水素発生触媒能を有する金属、水素吸蔵能を有する合金及びそれらのフッ化処理物の中から選ばれた少なくとも1種の成分を投入して水素を発生させることを特徴とする水素発生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、効率よく多量の水素を発生しうる新規な水素発生剤及びそれを用いて水素を発生させる方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】これまで、水素の発生源としては、水の電気分解、金属と酸との反応、金属とアルカリとの反応、水素化カルシウムと水との反応、メタノール又は天然ガスの水蒸気改質、水素吸蔵合金や水素吸収金属からの放出などが知られている。しかしながら、これらの発生源は大量のエネルギー消費を伴ったり、使用原料に対する水素発生量が少なかったり、大規模の設備を必要とするなどの問題があるため、小型化が要求される自動車搭載用水素電池などの水素発生源としてはまだ実用的でない。

【0003】他方、水素化試薬として実験室で用いられている $LiAlH_4$ や $NaBH_4$ のような金属水素錯化合物は、水と接触すると一時に多量の水素を発生し爆発的現象をもたらすので、取り扱いを慎重にしなければならないとされている。したがって、これらのものは大量の水素を発生することは知られていたが、その発生量の制御ができないためこれらをそのまま水素発生源として利用することはできなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、制御可能な条件下で、効率よく水素を発生しうる新規な水素発生剤を提供することを目的としてなされたものである。

【0005】

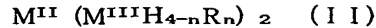
【課題を解決するための手段】本発明者らは、水と反応して多量に水素を発生する金属水素錯化合物を水素発生源として用いることについて種々研究を重ねた結果、このものはアルカリ水溶液中では長期間にわたって安定性を維持するが、ある種の触媒能を有する物質と接触させれば、容易に水素を発生すること及びこの水素発生量は制御可能であることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0006】すなわち、本発明は、(A)アルカリ性媒

質中に、一般式



又は



(式中の M^I はアルカリ金属、 M^{II} はアルカリ土類金属又は亜鉛、 M^{III} はホウ素、アルミニウム又はガリウム、 R はアルキル基、アルコキシル基又はアシルオキシ基、 n は0～3の整数である)で表わされる金属水素錯化合物の中から選ばれる少なくとも1種の成分を溶解した溶液及び(B)水素発生触媒能を有する金属、水素吸蔵能を有する合金及びそれらのフッ化処理物の中から選ばれた少なくとも1種の成分との組み合わせからなる水素発生剤、及び前記一般式(I)又は(II)で表わされる金属水素錯化合物の中から選ばれる少なくとも1種の成分をアルカリ性媒質に溶解して溶液を調製し、次いでこの溶液中に、水素発生触媒能を有する金属、水素吸蔵能を有する合金及びそれらのフッ化処理物の中から選ばれた少なくとも1種の成分を投入して水素を発生させることを特徴とする水素発生方法を提供するものである。

20 【0007】

【発明の実施の形態】本発明においては、水素発生成分として、前記一般式(I)又は(II)で表わされる金属水素錯化合物が用いられる。これらの式中の M^I はアルカリ金属、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムなどであり、 M^{II} はアルカリ土類金属、例えばマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム又は亜鉛であり、 M^{III} はホウ素、アルミニウム又はガリウムである。

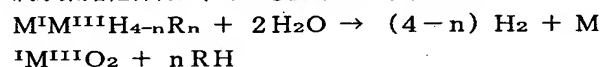
30 【0008】また、 R は例えば、エチル基、ブチル基のようなアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 iso -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 iso -ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-エトキシメトキシ基などのようなアルコキシル基又はアセトキシ基、プロピオニルオキシ基のようなアシルオキシ基である。

40 【0009】したがって、一般式(I)で表わされる金属水素錯化合物の例としては、水素化ホウ素ナトリウム($NaBH_4$)、水素化アルミニウムリチウム($LiAlH_4$)、トリメトキシ水素化ホウ素ナトリウム $NaBH(OCH_3)_3$ 、水素化トリエチルホウ素リチウム $Li(C_2H_5)_3BH$ 、水素化トリ- s -ブチルホウ素リチウム $Li(s-C_4H_9)_3BH$ 、水素化トリブチルホウ素リチウム $Li(n-C_4H_9)_3BH$ 、水素化トリ- s -ブチルホウ素カリウム $K(s-C_4H_9)_3BH$ 、トリメトキシ水素化アルミニウムリチウム $LiAlH(OCH_3)_3$ 、モノエトキシ水素化アルミニウムリチウム $LiAlH_3(OC_2H_5)$ 、トリ- $tert$ -ブトキシ水素化アルミニウムリチウム、水素化ビス(2-メトキシエトキシ)アルミニウムナトリウムなどを挙

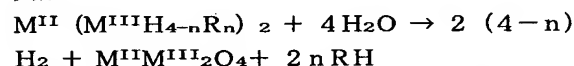
げることができる。また、一般式 (I I) で表わされる金属水素錯化合物の例としては、水素化ホウ素亜鉛 $Zn(BH_4)_2$ 、水素化ホウ素カルシウム $Ca(BH_4)_2$ 、テトラメトキシ水素化ホウ素亜鉛 $Zn[B(OCH_3)_2H_2]_2$ 、ヘキサエトキシ水素化ホウ素カルシウム $Ca[B(OCH_2CH_3)_3H]_2$ などを挙げることができる。これらの金属水素錯化合物は公知であり、選択的水素化用試薬として市販されている。

【0010】一般に、これらの金属水素錯化合物の n が 1~3 のもの、すなわち水素原子の一部がアルキル基、アルコキシ基又はアシルオキシ基で置換されたものは、置換されていないものに比べ反応性が低いので、水素の発生量を減少させる方に制御する場合にこれを用いることができる。

【0011】本発明においては、一般式 (I) 又は (I I) で表わされる金属水素錯化合物を単独で用いてもよいし、2 種以上組み合わせ用いてもよい。これらの金属水素錯化合物は、水と接触すると、反応式



又は



(式中の M^I 、 M^{II} 、 M^{III} 、 R 及び n は前記と同じ意味をもつ) に従って反応し、水素を発生する。

【0012】そして、この際の水素発生量は、金属水素錯化合物自体が分解して発生する水素の量と水が分解して発生する水素の量との和になるので、水素の発生効率は非常に高くなり、例えば水素化ホウ素ナトリウムを用いた場合には 10.9 重量%に達する。

【0013】本発明においては、この金属水素錯化合物をアルカリ性媒質中に溶解した溶液を第一剤 (A) として用いることが必要である。この際の媒質としては、水、アルコール類のようにアルカリ性物質を溶解してアルカリ性媒質を形成しうる溶剤が用いられる。この溶剤の中で最も好ましいものは水であるが、メチルアルコールやエチルアルコールのようなアルコール類又は水とアルコール類との混合溶剤も用いることができる。また、所望ならばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような水混和性溶剤と水やアルコール類との混合溶剤を用いることもできる。要は、金属水素錯化合物を安定に維持しうるアルカリ性条件を実現できる媒質であればよい。

【0014】次に、アルカリ性媒質を形成するのに用いるアルカリ性物質としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物や、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドのような第四アルキルアンモニウム化合物がある。

【0015】本発明においては、これらのアルカリ性物

質を少なくとも 5 重量%、好ましくは少なくとも 10 重量%の濃度で、所定の溶剤に溶解してアルカリ性媒質を調製する。この濃度の上限は、アルカリ性物質の飽和濃度であるが、あまり高濃度になると金属水素錯化合物が溶解しにくくなるので、30 重量%以下の範囲で選択するのが好ましい。例えば、水酸化ナトリウムの場合は 8~30 重量%、水酸化カリウムの場合は 10~25 重量%の範囲の濃度において金属水素錯化合物をよく溶解し、しかも水素の発生が認められない。

10 【0016】本発明における第一剤 (A) は、上記のようにして調製されたアルカリ性媒質に金属水素錯化合物を溶解することによって得られる。この際の金属水素錯化合物の濃度は高ければ高いほどその容積当りの水素発生量が多くなるので有利である。アルカリ性媒質に対する金属水素錯化合物の溶解度は温度の関数として変化し、高温下と低温下とでは著しい差があるため、飽和溶解度まで金属水素錯化合物を溶解した溶液は、周囲温度の変化により晶析現象を起こすが、このように金属水素錯化合物の一部が析出している溶液であっても本発明の
20 第一剤 (A) として用いるには特に支障はない。なお、10 重量%水酸化ナトリウム水溶液 100 g 中における $NaBH_4$ の溶解度は 61 g、10 重量%水酸化カリウム水溶液 100 g 中における KBH_4 の溶解度は 15 g である。このようにして得た第一剤 (A) は非常に安定であって長時間貯蔵しても水素を発生することがない。

【0017】次に本発明の第二剤 (B) は、水素発生触媒能を有する金属や、水素吸蔵能を有する合金いわゆる水素吸蔵合金の中から選ばれる。上記の水素発生触媒能を有する金属としては、例えばニッケル、コバルト、ジルコニウム、ロジウム、白金、パラジウム、銀、金など
30 水素発生用触媒として公知のものの中から任意に選ぶことができる。

【0018】また、水素吸蔵合金としては、 Mg_2Ni 合金、 Mg_2Ni と Mg との共晶合金のような Mg_2Ni 系合金や $ZrNi_2$ 系合金や $TiNi_2$ 系合金などのラベス相系 AB_2 型合金、 $TiFe$ 系合金のような AB 型合金、 $LaNi_5$ 系合金のような AB_5 型合金、 TiV_2 系合金のような BCC 型合金の中から任意に選ぶことができるこれらは単独で用いてもよいし、また 2 種以上を混合して用いてもよい。
40

【0019】本発明の第二剤 (B) として用いる金属又は合金は、フッ化処理することにより、その性能を著しく高めることができる。このフッ化処理は、例えば金属又は合金をフッ化剤含有水溶液中に浸せきし、フッ化処理された表面をもつ金属又は合金を形成させることによって行われる。

【0020】上記フッ化剤含有水溶液としては、通常、フッ素イオンとアルカリイオンを含む水溶液が用いられ、これは、例えばフッ化アルカリを 0.2~20 重量
50 %程度の濃度で含有する水溶液に、フッ化水素を加え

て、pHを2.0～6.5程度に調整することにより調製することができる。この際用いるフッ化アルカリとしては特に制限はなく、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化アンモニウムなどの水に対して易溶性のものが好ましく、特にフッ化カリウムが好適である。これらのフッ化アルカリは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0021】フッ化剤含有水溶液中のフッ化アルカリの好ましい濃度は、フッ化ナトリウムの場合0.3～3重量%、フッ化カリウムの場合0.5～5重量%、フッ化アンモニウムの場合0.5～8重量%の範囲である。フッ化アルカリの濃度が、上記範囲よりも低いとフッ化処理表面の形成に長時間を要し、実用的でないし、上記範囲より高いと十分な厚さのフッ化処理表面が形成されにくい。ため、安定化効果が不十分となる。

【0022】また、このフッ化剤含有水溶液のpHが2.0未満では金属又は合金表面における金属フッ化反応が急速に進行するため、均質なフッ化処理表面が形成されにくいし、6.5を超えると金属フッ化反応速度が遅くなり、十分な厚さのフッ化処理表面が形成されない。適度な金属フッ化反応速度を有し、均質で十分な厚さでフッ化処理表面を形成させる点から、このpHの好ましい範囲は4.5～6.0の範囲である。上記pH範囲に調整するのに必要なフッ化水素の量は、通常、フッ化アルカリ1モルに対し、フッ化ナトリウムの場合1～3モル、フッ化カリウムの場合0.2～3モル、フッ化アンモニウムの場合0.2～1モルの範囲である。

【0023】前記フッ化剤含有水溶液を用いて、金属又は合金にフッ化処理表面を形成させるには、このフッ化剤含有水溶液中に、金属又は合金を浸せきし、通常、常圧下で0～80℃程度、好ましくは30～60℃の範囲の温度において、その表面に十分な厚さ、すなわち0.01～1μm程度のフッ化処理表面が形成されるまで保持する。これに要する時間は1～60分間程度である。

【0024】本発明における第二剤(B)としては、前記した水素発生触媒能を有する金属、水素吸蔵合金及びそれらのフッ化処理物の粉末を粒子状、棒状、板状、多孔板状、網状に成形したものが用いられるが、所望ならば粉末状のまま第一剤(A)に投入することもできる。

【0025】次に、このようにして調製された第一剤

(A)と第二剤(B)との組み合わせを用いて水素を発生させるには、第一剤(A)の中へ第二剤(B)を少量ずつ投入するか、第二剤(B)を固定層とし、これに第一剤(A)を通過させることにより行うことができる。

【0026】第一剤(A)の中へ第二剤(B)を投入する場合には、第一剤(A)の金属水素錯化合物の濃度と第二剤(B)の比表面積(単位重量当りの全表面積)及び投入速度(単位時間当りの重量)を変えることによって水素発生量及び発生速度を制御することができる。また、第二剤(B)を固定層とし、これに第一剤(A)を通過させる場合には、第一剤(A)の金属水素錯化合物の濃度及び第二剤(B)との接触速度(単位時間当りの面積)又は通過速度(単位時間、単位面積当りの重量又は容積)を変えることによって水素発生量及び発生速度を制御することができる。第二剤(B)の固定層に第一剤(A)を通過させる方法においては、第一剤(A)を循環させて継続的に水素を発生させることができる。

【0027】このようにして発生させた水素は、例えばフッ化処理した水素吸蔵合金を充填した容器中に捕集して貯蔵することができる。また、発生した水素の系内圧力を、水素吸蔵合金を用い、温度を平衡圧力-温度関係に従って調節することにより、制御することもできる。

【0028】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0029】参考例1

濃度2, 4, 6, 8, 10, 15, 20及び30重量%の水酸化ナトリウム水溶液及び水酸化カリウム水溶液を調製し、次いで各水溶液100mlを分取し、それらの温度を23.5℃に維持し、これらの中にNaBH₄10gを少量ずつ投入し、溶解させて水素の発生状態を観察し、以下の基準により評価した。その結果を表1に示す。

×：著しく水素が発生する

△：少しずつ水素が発生する

○：ほとんど水素の発生なし

◎：全く水素の発生なし

【0030】

【表1】

アルカリの種類	NaOH								KOH							
	2	4	6	8	10	15	20	30	2	4	6	8	10	15	20	30
水素の発生状態	×	△	○	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	○	○	◎	◎	◎	◎

【0031】この表から明らかなように、水酸化ナトリウム水溶液では、濃度8重量%以上、水酸化カリウム水溶液では濃度10重量%以上では、水素の発生が認められず、安定化していることが分かる。また、水酸化ナトリウム水溶液については、2～6重量%の濃度範囲では、濃度範囲が低いほど水素発生量が多く安定化効果が

低いこと、水酸化カリウム水溶液については、2重量%の濃度では水素の発生が著しく、安定化効果がないことが分かった。

【0032】参考例2

参考例1で得た濃度10重量%の水酸化ナトリウム水溶液及び水酸化カリウム水溶液のそれぞれ100mlにN

a BH₄ 10 g を溶解した溶液を、23.5℃において28日間保存したものについて、7日ごとに激しく上下振りまぜて水素ガスの発生の有無を観察したが、35日経過後においても水素ガスの発生は認められなかった。

【0033】実施例1

100ml 容丸底フラスコに、平均粒子径5μmのニッケル粉末を量を変えて入れ、その中へ10重量%水酸化ナトリウム水溶液100ml中にNaBH₄ 1 gを溶解して調製した23.6℃の溶液20mlを滴下し、水素の経時的発生量を測定した。このようにして得た結果をグラフとして図1に示す。図中の線Aはニッケル粉末の量が1g、線Bは0.5g、線Cは0.25gの場合のものである。このグラフから、ニッケル粉末すなわち触媒の使用量は水素発生速度に大きく影響することが分かる。

【0034】実施例2

実施例1におけるニッケル粉末の代わりに、フッ化処理したニッケル粉末をそれぞれ異なった量で用い、実施例1と同様にして水素の経時的発生量を測定した。この結果をグラフとして図2に示す。図中の線Aはフッ化処理したニッケル粉末の量が1g、線Bは0.75g、線Cは0.5g、線Dは0.25gの場合のものである。また、各線の上に500mlの水素ガスを完全に放出するまでの時間を併記した。なお、この例で用いたフッ化処理したニッケル粉末は以下の方法により調製したものである。平均粒子径5μmのニッケル粉末3gを、46容量%のフッ化水素水と粉末状フッ化カリウムとを、モル比HF/KFが1/10になる割合で混合したフッ化処理液20ml中に投入し、25℃において30分間かきまぜたのち、ろ別し、精製水で洗浄し、乾燥する。図2より、水素発生速度に及ぼすフッ化触媒使用量の影響が極めて大きいことが分かる。

【0035】実施例3

実施例1におけるニッケル粉末の代わりに、水素吸蔵合金であるMg₂Ni合金及びフッ素化処理したMg₂Ni合金各1gを用い、実施例1と同様にして水素の経時的発生量を測定した。この結果をグラフとして図3に示す。図中の線AはMg₂Ni合金、線Bはフッ化処理したMg₂Ni合金を用いた場合である。また、各試料

は、3.0気圧、300℃で水素化、300℃で真空引きして脱水素化する操作を5回繰り返し、平均粒子径25μm以下にして用いた。なお、この例で用いたフッ化処理したMg₂Ni合金は以下の方法により調製したものである。平均粒子径25μmになるように機械的に粉碎したMg₂Ni合金2gを、46容量%のフッ化水素水と粉末状フッ化カリウムとを、モル比HF/KFが1/10になる割合で混合したフッ化処理液20ml中に投入し、25℃において30分間かきまぜたのち、ろ別し、精製水で洗浄し、乾燥する。図3から明らかなように、フッ化処理したMg₂Niを用いた場合は、フッ化処理しないMg₂Niを用いた場合に比べ、約7倍の速度で水素を発生する。

【0036】実施例4

平均粒子径7.4μm以下の銅粉末、平均粒子径149μmのマグネシウム粉末、平均粒子径1~2μmのコバルト粉末、平均粒子径120μm以下のチタン粉末、平均粒子径7.4μm以下のマンガン粉末、平均粒子径7.4μm以下の鉄粉末、平均粒子径5μm以下の亜鉛粉末、平均粒子径8μm以下のニッケル粉末及びMg₂Ni合金粉末のそれぞれについて、次のようにしてフッ化処理を行った。すなわち、1リットル中、フッ化水素水0.6ml及びフッ化カリウム6gを含むフッ化処理液を調製し、このフッ化処理液100ml中に各金属粉末5gを投入し、35℃において45分間かきまぜたのち、ろ別し、精製水で洗浄後乾燥した。次に、10重量%水酸化ナトリウム水溶液100ml中にNaBH₄粉末1gを加えて溶解し、この中へ表面積が1.91m²となるように計量した前記のフッ化処理した金属粉末試料を投入し、投入直後、投入5分後、投入2時間後、及び投入6時間後の水素の発生状態を観察し、その結果を次の基準で評価し、表2に示す。

◎：激しく反応する

○：反応する

△：少し反応する

×：反応しない

【0037】

【表2】

金属	水 素 発 生 状 態			
	触 媒 投入直後	数分後	数時間後	そ の 後 (6時間以上)
Cu	×	△	○	△
Mn	×	×	×	×
Mg	×	△	△	×
Fe	×	×	×	×
Co	◎	◎	×	×
Zn	×	×	×	×
Ti	×	×	△	×
Ni	×	○	◎	◎
Mg ₂ Ni	×	○	◎	◎

【0038】実施例5

10重量%水酸化ナトリウム水溶液の代りに10重量%水酸化カリウム水溶液を用いる以外は、全く実施例4と同様にして、フッ化処理した金属粉末試料による水素発

生触媒能力を調べた。その結果を表3に示す。

【0039】

【表3】

金属	水 素 発 生 状 態			
	触 媒 投入直後	数分後	数時間後	そ の 後 (6時間以上)
Cu	×	△	○	△
Mn	×	×	×	×
Mg	×	△	×	×
Fe	×	×	×	×
Co	◎	◎	△	×
Zn	△	△	△	△
Ti	×	×	×	×
Ni	×	○	◎	◎
Mg ₂ Ni	×	○	◎	◎

【0040】表2及び表3から明らかなように、コバルトだけが、投入直後から水素を発生するが、その触媒作用は数10分で終了する。また、亜鉛は、水酸化カリウム水溶液中では投入直後から、わずかに触媒能力を示すが、その後も同じ水素発生状態を保つだけである。投入して数分後からの触媒能力の比較では、水酸化カリウム水溶液及び水酸化ナトリウム水溶液のいずれにおいても、ニッケルとMg₂Niは優れた性能を発揮した。一方、チタン、鉄、マンガンはいずれも水素発生触媒としての機能を発揮しないことが分った。

【0041】

【発明の効果】本発明は、これまで全く知られていなかった新規な水素発生方法であって、水素発生剤重量当

り、10%又はそれ以上の高い水素発生量を示す上に、安定な水溶液の液体として貯蔵、輸送できるという利点がある。したがって、燃料電池、冷暖房用熱源、水素貯蔵体、各種エネルギー源として広い分野にわたって水素供給源として利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1において水素の経時的発生量を測定したグラフ。

【図2】 実施例2において水素の経時的発生量を測定したグラフ。

【図3】 実施例3において水素の経時的発生量を測定したグラフ。